

## Dialog

**Dispersion coating of plastics material - in metal matrix-produced by electrolytic or electroless precipitation with rotation of bath to avoid agglomeration**

**Patent Assignee: AHC-OBERFLACHENTECH**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3333121	A	19850328	DE 3333121	A	19830914	198514	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 3333121 A ( 19830914)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3333121	A		19		

**Abstract:**

DE 3333121 A

Dispersion coating of uniformly dispersed particles of size 10-1000 nm (pref. 100-500) with self lubricating properties in a metal matrix, partic. nickel is produced by electrolytically or electrolessly precipitating the metal from a bath which contains the dispersed particles. During the precipitation the bath is subjected to a high shear stress.

USE - When the dispersoid is fluoroplastic, partic. PTFE or polycarbon monofluoride then a coating with good sliding properties is produced. Avoids the agglomeration of the dispersoid.

0/7

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4255115

**BEST AVAILABLE COPY**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3333121 A1

⑳ Aktenzeichen: P 33 33 121.9  
㉑ Anmeldetag: 14. 9. 83  
㉒ Offenlegungstag: 28. 3. 85

⑤ Int. Cl. 3:  
**C23C 3/02**  
B 05 D 5/08  
C 25 D 3/00  
C 25 D 3/12  
C 25 D 15/00

DE 3333121 A1

㉗ Anmelder:

AHC-Oberflächentechnik, Friebe & Reininghaus  
GmbH & Co KG, 5014 Kerpen, DE

㉘ Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

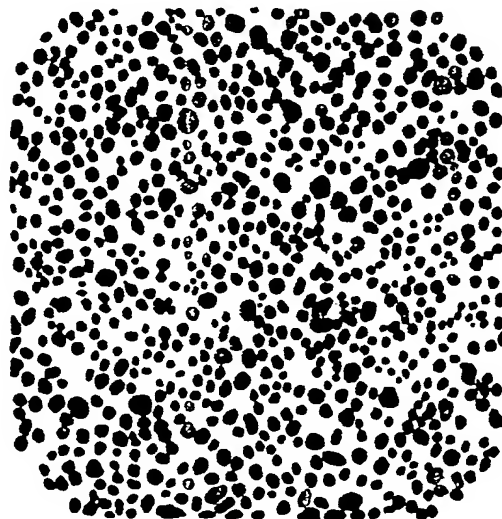
DE 3333121 A1

⑤④ Dispersionsschichten

Bei der Herstellung von Dispersionsschichten aus einem Metall, insbesondere Nickel, als Matrix und eingelagerten Feststoffteilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften war es bisher nicht möglich, eine gleichmäßige Dispersionsverteilung in den Überzügen sicherzustellen, weil Feststoffpartikel, z. B. PTFE-Teilchen, sehr kleiner Korngröße in zunehmendem Maße zur Agglomeration neigen.

Um zu erreichen, daß die selbstschmierenden Teilchen in der Matrix in feinerer und gleichmäßigerer Verteilung vorliegen, wird das Material der einzulagernden Feststoffteilchen im Bad während der Abscheidung hohen Scherkräften ausgesetzt.

Damit lassen sich Dispersionsschichten mit eingelagerten Feststoffteilchen mit gleitreibungsvermindernden oder Notlauf-Eigenschaften erhalten, in denen die Teilchen als Einzelkörner einer Größe von 10 bis 1000 nm gleichmäßig in der Metallmatrix verteilt sind, wie das insbesondere aus Figur 4b ersichtlich ist.



DE 3333121 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

- 5 1. Dispersionsschicht aus einem Metall, insbesondere Nickel, als Matrix und eingelagerten Feststoffteilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen als Einzelkörner  
10 einer Größe von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm gleichmäßig in der Metallmatrix verteilt sind.
- 15 2. Dispersionsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingelagerten Feststoffteilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften aus einem Fluorkunststoff, insbesondere PTFE oder Polycarbonmonofluorid  $(CF)_n$  bestehen.
- 20 3. Dispersionsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der eingelagerten Feststoffteilchen in der Metallmatrix 5 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Volumenprozent beträgt.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung von Dispersionsschichten aus einem Metall als Matrix mit eingelagerten Feststoffteilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften durch galvanische oder außenstromlose Abscheidung des Metalls aus einem Bad, in dem das Material der  
30 einzulagernden Feststoffteilchen dispergiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man das Material der einzulagernden Feststoffteilchen im Bad während der Abscheidung hohen Scherkräften aussetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Material der einzulagernden Feststoffe  
5 durch die hohen Scherkräfte auf einen engen Korn-  
größenbereich in der gewünschten Partikelgröße  
gebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekenn-  
10 zeichnet, daß das Bad umgewälzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeich-  
net, daß das Bad durch die die Scherkräfte ausübende  
Vorrichtung umgewälzt wird.  
15
8. Verfahren nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeich-  
net, daß das Bad an sich bekannte oberflächenaktive  
Stoffe (Tenside) enthält, die die Dispersoide an der  
Agglomeration hindern.  
20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Konzentration des einzula-  
gernden Feststoffs in dem Bad 1 bis 20 Vol.% beträgt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Konzentration der PTFE-Teilchen im Bad 5 bis  
150 g/l beträgt.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 4 bis 10, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die dispergierten Feststoffteilchen  
aus der verbrauchten Badlösung abgetrennt, gewaschen  
und anschließend wieder verwendet werden.

B e s c h r e i b u n g :

- 5 Die Erfindung betrifft sogenannte Dispersionsschichten. Dabei werden in einer metallischen Oberflächenbeschichtung gleichzeitig mit der Abscheidung des Metalls verschiedene Feststoffe eingelagert. Diese Feststoffe sollen der entstehenden Kombinations- oder Mischschicht bessere
- 10 Eigenschaften verleihen. Beispielsweise wird durch die Einlagerung von Hartstoffpulvern, insbesondere Siliciumcarbid, die Verschleißfestigkeit der Metallschicht, insbesondere einer Nickelschicht, erhöht und die Einlagerung von Schmierstoffen, wie Graphit oder PTFE, z.B. in eine
- 15 Nickelschicht, erhöht die Gleitfähigkeit.

Es ist bekannt, derartige Dispersionsschichten sowohl galvanisch, d.h. nach einem elektrolytischen Verfahren, oder auf stromlosem Wege zu erzeugen. Hierzu sei insbesondere auf folgende Veröffentlichungen verwiesen:

20

- a) W. Metzger, "Die Abscheidung von Nickeldispersionsschichten auf stromlosem Wege", Galvanotechnik, 63, (1972), S. 722-728.
- 25 b) E.C. Kedward, "Galvanische Verbundschichten", Kobalt, 1973, S. 47-53.
- c) W. Metzger, "Galvanische und stromlose Abscheidung von Nickel-Dispersionsschichten", VDI-Bericht Nr. 242, 1975.
- 30 d) H.Hübner und Dr.A.Ostermann, "Nickeldispersionsschichten als Verschleißschutz", Galvanotechnik, 67 (1976), S.452-458.
- e) Donald J.Kenton et al, "Development of dual particle multifunction electroless nickel composite coatings",
- 35 Reprint from the 1st AES Electroless Plating Symposium, St. Louis, März 1982.

Während sich diese Arbeiten, bis auf die letzte, vorwiegend mit Nickeldispersionsschichten als Verschleißschutz befassen, betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere Nickeldispersionsschichten mit incorporierten Kunststoffen, insbesondere fluorierten Kunststoffen, wie PTFE oder Polycarbonmonofluorid ( $CF_n$ ). Die gewünschten Eigenschaften der Dispersionsschichten hängen vorwiegend davon ab, daß die eingearbeiteten Partikel möglichst klein sind, in möglichst gleichmäßiger statistischer Verteilung und in der gewünschten Menge vorliegen. Das ist in der Praxis sehr schwer zu realisieren. Einer der Gründe hierfür ist die Tatsache, daß Feststoffpartikel von immer kleinerer Korngröße und damit größerer Oberfläche in zunehmendem Maße zur Agglomeration neigen. Dies beruht auf der bekannten physikalischen Tatsache, daß bei großer Oberfläche im Verhältnis zur Masse die Oberflächenkräfte so stark werden, daß sie eine Anziehung der Partikel untereinander bewirken. Deshalb war es bisher nicht möglich, bei bestimmten Korngrößen eine gleichmäßige Dispersionsverteilung in den Überzügen sicherzustellen. PTFE-Teilchen haben beispielsweise eine Primär-Korngröße von 0,1 bis 0,5  $\mu m$ , aber aufgrund der Agglomeration eine mittlere Teilchengröße von 3 bis 6  $\mu m$ .

Es ist bekannt, daß die in Elektroplattierungsbädern suspendierten Teilchen trotz ständiger Badbewegung nach einiger Zeit zur Ausflockung neigen und dann erneut dispergiert werden müssen. Das wirkt sich auch nachteilig auf die Struktur der erhaltenen Beschichtungen aus. Man hat versucht, diesen Nachteilen durch Zusätze von Fluorkohlenstoff-Tensiden zu begegnen (DE-PS 26 43 758).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Eigenschaften von metallischen Dispersionsschichten, insbesondere solchen mit Nickel als Matrix und eingelagerten Feststoff-

teilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften dadurch zu verbessern, daß die Teilchen in feinerer und gleichmäs-  
5 siger Verteilung eingelagert werden. Dies war bisher nicht möglich, weil bei der Abscheidung aus den üblichen elektrolytischen und außenstromlosen Bädern, bedingt durch die Temperatur und die Badzusammensetzung, eine sehr schnelle Agglomeration erfolgt.

10 Gegenstand der Erfindung ist zunächst ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionsschichten aus einem Metall als Matrix mit eingelagerten Feststoffteilchen mit selbstschmierenden Eigenschaften durch galvanische oder außenstromlose Abscheidung des Metalls aus einem Bad, in dem  
15 das Material der einzulagernden Feststoffteilchen dispergiert ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dieses Material der einzulagernden Feststoffteilchen im Bad während der Abscheidung hohen Scherkräften aus-  
20 setzt.

Als Matrixmetall kommen Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom, Molybdän und Wolfram infrage. Bevorzugt werden Nickel und Nickellegierungen.

25 Bei den einzulagernden Feststoffen mit selbstschmierenden Eigenschaften handelt es sich insbesondere um Fluorkunststoffe, vorzugsweise PTFE oder Polycarbonmonofluorid  $(CF)_n$ . Auch Graphit, Molybdänsulfid, Calciumfluorid,  
30 Glimmer und andere Mineralien mit Schichtstruktur sind für die Zwecke der Erfindung geeignet, sofern sie selbstschmierende Eigenschaften besitzen, die man auch als gleitreibungsvermindernde- oder Notlauf-Eigenschaften umschreiben kann.

Durch die hohen Scherkräfte wird das Material der einzulagernden Feststoffe vorzugsweise auf einen engen Korngrößenbereich in der für die Incorporation gewünschten Partikelgröße gebracht. Das Bad kann in an sich bekannter Weise umgewälzt werden, vorzugsweise wird es aber durch die die Scherkräfte ausübende Vorrichtung umgewälzt. Derartige Dispergiermaschinen sind bekannt. Diese arbeiten zum Beispiel nach dem Stator-Rotor-Prinzip, nach dem Prinzip von Dispergier- oder Kugelmühlen oder dem eines Dreiwälzenwerks bzw. mit Ultraschall. Bei dem erstgenannten System werden im Generator durch hohe Schergeschwindigkeiten von 10 bis 60 m/sec zwischen den Stator- und Rotor-  
spalten bei turbulenter Strömung so hohe Scherkräfte erzeugt, daß Dispersitäten im kolloiddispersen Bereich von weniger als 0,5  $\mu$ m erreicht werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt beispielsweise die Einlagerung von PTFE-Teilchen in ihrer Primär-Korngröße von 0,1 bis 0,5  $\mu$ m und das in einer bisher nicht bekannten gleichmäßigen Verteilung und einem entsprechend gleichmäßigen Gefüge der gesamten Dispersionsschicht.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Dispersions-  
schichten aus einem Metall, insbesondere Nickel, als Matrix und eingelagerten Feststoffteilchen, insbesondere solchen aus PTFE oder Polycarbonmonofluorid  $(CF)_n$ , die als Einzelkörner einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 0,5  $\mu$  gleichmäßig in der Metallmatrix verteilt sind, wie das im einzelnen anhand des Beispiels und der Figuren gezeigt wird.

Die für die galvanische oder außenstromlose Abscheidung metallischer Dispersionsschichten infrage kommenden Bäder sind bekannt. Geeignete außenstromlos arbeitende Vernickelungsbäder sind beispielsweise aus den DE-PS 16 21 241 und 20 28 950 bekannt. Die Konzentration des einzulagernden Feststoffes in dem Bad



kann 1 bis 20 Vol% betragen. Wenn das einzulagernde Material ein fluorierter Kohlenwasserstoff, insbesondere PTFE, ist, haben die Teilchen vorzugsweise eine Größe unter 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$ . Ihre Konzentration im Bad beträgt vorzugsweise 5 bis 150 g/l.

Es empfiehlt sich, die dispergierten Feststoffteilchen aus der verbrauchten Badlösung abzufiltrieren, zu waschen und anschließend wieder zu verwenden.

Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch und beispielsweise in der Figur 1 dargestellt. Sie besteht aus:

Einem Behälter (1), in dem die Behandlung der zu beschichtenden Teile (2) durchgeführt wird, und der mit einem rundherum verlaufenden Überlaufwehr (3) und einer ebenfalls rundherum verlaufenden Ablaufrinne (4) versehen ist. Der Querschnitt des Behälters (1) kann von beliebiger Gestalt sein, sollte aber vorzugsweise rund oder quadratisch sein.

Einem Pufferbehälter (5), der mit der Ablaufrinne (4) durch die Ablaufleitung (6) verbunden ist. Der Pufferbehälter dient sowohl als Puffer für die durch die Teile (2) verdrängte Badflüssigkeit, als auch als Vermischbehälter für den Ablauf (7) der Filtereinrichtung (8) und der Zuläufe (9) zur Ergänzung verbrauchter Badbestandteile.

Einer Dispergiereinrichtung (10), die sowohl ausreichende Dispergierleistung für die Geräte der Baddispersion als auch genügende, gegebenenfalls durch eine Pumpe (11) verstärkte, Pumpleistung hat, um einerseits einen so großen

- Anteil der Badflüssigkeit durch die Leitung (12) zu fördern, daß im Behälter (1) die gewünschte Aufwärtsströmung erzeugt wird, andererseits aber mindestens soviel Badflüssigkeit durch die Leitung (13) in die Filtereinrichtung (8) gepumpt wird, daß hinreichend wenig Teilchen mit Korngrößen, die über dem zu Dispergierenden liegen, in der Badflüssigkeit übrig bleiben. Es versteht sich von selbst, daß die Durchlässigkeit des Filters etwas über dieser Korngröße liegt. Die durch die Leitungen 12 und 13 geförderten Mengen können unschwer durch die Regelarmaturen 14 und 15 gesteuert werden.
- 15 Einer Verteilvorrichtung (16), die die Aufgabe hat, die aus der Leitung (12) kommende Badflüssigkeit gleichmäßig über den Querschnitt des Behälters (1) zu verteilen. Diese Verteilvorrichtung ist im einfachsten Fall ein leerer Trichter, dieser kann aber auch Einbauten, Schüttungen aus Raschigringen oder Leitbleche enthalten.

#### Beispiel 1

- 2,8 kg PTFE (Fluon L 170, Produkt der Fa. ICI) wurden in einer Lösung von 189 g (0,307 Mol) eines kationischen Netzmittels (FC 134, Produkt der Fa. Minnesota Mining + Manufacturing Company) und 28 g (38 mMol) eines nicht-ionischen Netzmittels (FC 170, Produkt der Fa. Minnesota Mining + Manufacturing Company) in 3000 ml Wasser durch zweistündiges Behandeln mit einem Stator-Rotor-Dispergiergerät vordispergiert. Diese Predispersion wurde in 31 l eines außenstromlos arbeitenden Vernickelungsbades, hergestellt gemäß DE-PS 16 21 241 eingetragen, welches in einer Umlaufapparatur gemäß Figur 1 vorgelegt war. Unter ständigem Umpumpen mit einer Durchlaufdispergieinheit D nach dem Stator-Rotor-Prinzip (Drehzahl 12.000 upm, Schergeschwindigkeit 42 m/s) wurde das Dispersionsbad

mittels einer elektrischen Beheizung auf 90°C erwärmt. Danach wurde die Umlaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit  
5 im Behandlungsbad durch ein Ventil V auf Werte unter 0,2 m/s geregelt. Anschließend wurden Aluminium- und Stahlbleche mit einer Gesamtoberfläche von 35 dm<sup>2</sup>, welche unmittelbar zuvor nach bekannten Methoden aus einem dispersoidfreien außenstromlosen Vernickelungsbad gemäß  
10 DE-PS 16 21 241 mit einer 2-3 µm starken Nickel-Phosphor-Schicht überzogen worden waren, in das Dispersionsbad eingehängt und darin 1 Stunde belassen. Während der Behandlungszeit wurde das Dispersionsbad ständig über die Dispergiereinheit mit Strömungsgeschwindigkeiten  
15 unter 0,2 m/s im Behandlungsraum umgewälzt. Nach dem Herausnehmen aus dem Dispersionsbad besaßen die Teile eine gleichmäßige mattgrau glatte Oberfläche, auf der noch ein dünner, leicht abwischbarer Film von adhären-  
renden PTFE-Partikeln haftete.

20 Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung eines Gewaltbruches durch die Dispersionsschicht offenbart deren strukturellen Aufbau und die Verteilung der PTFE-Partikel in der Nickelmatrix. Die Figur 2 ist eine Photographie  
25 der Kantenansicht eines Bruches im Rasterelektronenmikroskop (REM) bei 1000-facher Vergrößerung. Man sieht oberhalb der Bildmitte einen quer verlaufenden, etwa 25 µm breiten Bereich, der die Bruchfläche der Schicht darstellt. Darüber schaut man auf die helle Schichtoberfläche. Im unteren  
30 Bildteil sieht man auf die Bruchfläche des Grundmaterials.

Die Ausschnittsvergrößerung der Schichtbruchfläche (sh. markierte Fläche in Figur 2) zeigt in Figur 3 in 3000-facher Vergrößerung die Bruchfläche der Dispersionsschicht.  
35 Am oberen Rand der Figur 3 erkennt man noch die Oberfläche der Dispersionsschicht.

Die Ausschnittsvergrößerung von Figur 3 (sh. markierte Fläche) offenbar in Figur 4 die Feinstruktur der Dispersions-  
5 sionsschicht. Man erkennt eine Vielzahl gleichmäßig verteilter Grübchen mit Durchmessern zwischen 0,1 und 0,5  $\mu\text{m}$ , im Mittel 0,2  $\mu\text{m}$ . Die Grübchen kennzeichnen den Ort eingelagerter PTFE-Einzelkörner, die - wie REM-Untersuchungen zeigten - im PTFE-Ausgangsmaterial ein Einzelkornspektrum  
10 im Bereich von 0,1 - 0,5  $\mu\text{m}$  besitzen.

#### Vergleichsbeispiel

Wird die Dispersionsabscheidung nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode unter sonst gleichen Bedingungen  
15 in der Weise wiederholt, daß auf eine Verwendung der Dispergiereinheit verzichtet und zur Aufrechterhaltung einer Badbewegung nur mit einem Flügelrührer gerührt wird, so erhält man Dispersionsschichten der in den Figuren 5-7 gezeigten Art.

20 Im Vergleich zu Figur 2 sieht man in Figur 5 bei gleichem Vergrößerungsmaßstab (1000-fach) die REM-Aufnahme eines Bruches durch eine Schicht, die ohne Dispergiereinheit erhalten wurde. Die obere Bildhälfte zeigt die Draufsicht auf die Dispersionsschicht. In der Bildmitte erkennt man deren Bruchfläche. Das untere Bilddrittel gibt die Bruchfläche des Grundmaterials wieder. Figur 6 und  
25 Figur 7, die jeweils Bereichsvergrößerungen der Figur 5 bzw. Figur 6 sind (sh. markierte Flächen) offenbaren den Schichtaufbau und die Mikrostruktur der ohne Anwendung  
30 hoher Scherkräfte entstandenen Dispersionsschicht. Man erkennt insbesondere in Figur 6 eine sehr unregelmäßige Verteilung der Partikeleinlagerung. An einigen wenigen Stellen wurde eine hohe Einlagerungsdichte erzielt. Hier

wurden Partikelagglomerate eingelagert. An anderen Stellen ergab sich dagegen nur eine geringe Einlagerungsdichte oder die Feststoffeinlagerung blieb örtlich sogar völlig aus.

Auf einer auf die Photographien 4 und 7 gelegten Klarsichtfolie wurden die eingelagerten PTFE-Partikel schwarz nachgezeichnet. Die Figuren 4a und 7a sind Kopien der Photographien 4 und 7 mit den schwarz nachgezeichneten PTFE-Partikeln. Die Figuren 4b und 7b sind Fotokopien der nachgezeichneten Einzelkörner auf der Klarsichtfolie und zeigen deren Verteilung. Genau genommen müsste in Figur 7b rechts fast ein geschlossenes schwarzes Feld erscheinen, weil es sich um Partikelagglomerate handelt, deren an der Oberfläche gelegene Einzelkörner die aus der Photographie ersichtlichen Grübchen verursachen, deren Größe auch weitgehend davon abhängt, wie weit die Einzelkörner in das Matrixmetall hineinragen. In der Figur 4b ist die gleichmäßige Verteilung der in der Nickelmatrix eingelagerten PTFE-Teilchen sehr gut zu erkennen und dem entspricht praktisch der gesamte Schichtaufbau, während bei der Dispersionsabscheidung, ohne Anwendung hoher Scherkräfte, Bereiche fast ohne eingelagerte Einzelkörner vorkommen, die um ein vielfaches größer sind als die eingelagerten Agglomerate von PTFE-Teilchen, wie das besonders gut aus der Photographie 6 erkennbar ist.

### Beispiel 2

Unter den Bedingungen des Beispiels 1, mit dem Unterschied, daß anstelle des außenstromlos arbeitenden Vernickelungsbades ein Bad der folgenden Zusammensetzung eingesetzt wurde:

5                     $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                     54 g/l  
                  Zitronensäure                    23 g/l  
                  Natriumhypophosphit                    48 g/l  
                  ausreichend NaOH, um den pH-Wert  
                  des Bades auf pH 10 einzustellen

10 wurden Dispersionsschichten mit Kobalt als Matrixmetall  
hergestellt, die sich durch hohe Gleitfähigkeit und sehr  
gute Verschleißeigenschaften auszeichneten.

- 13 -

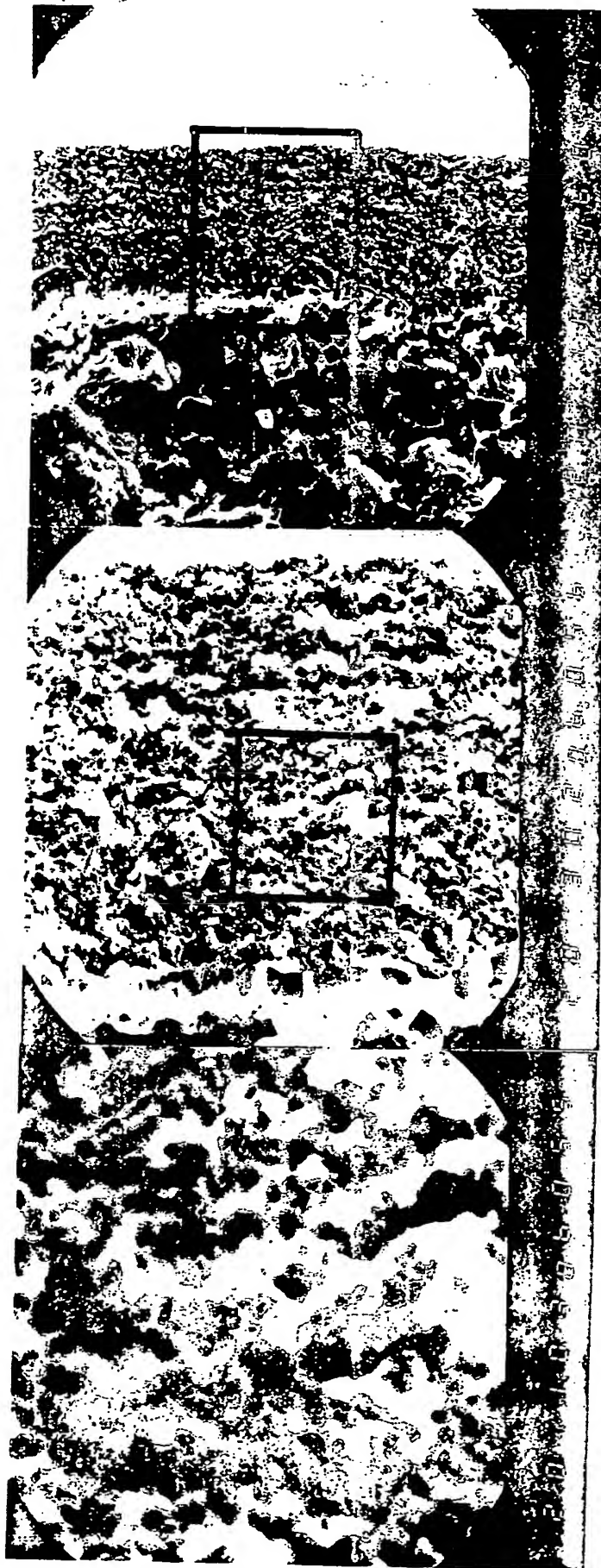
Leerseite

3333121

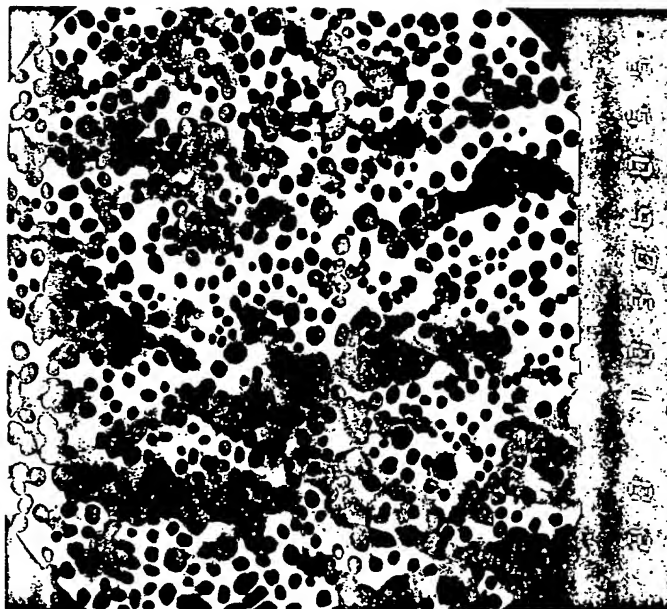
Figur 2

Figur 3

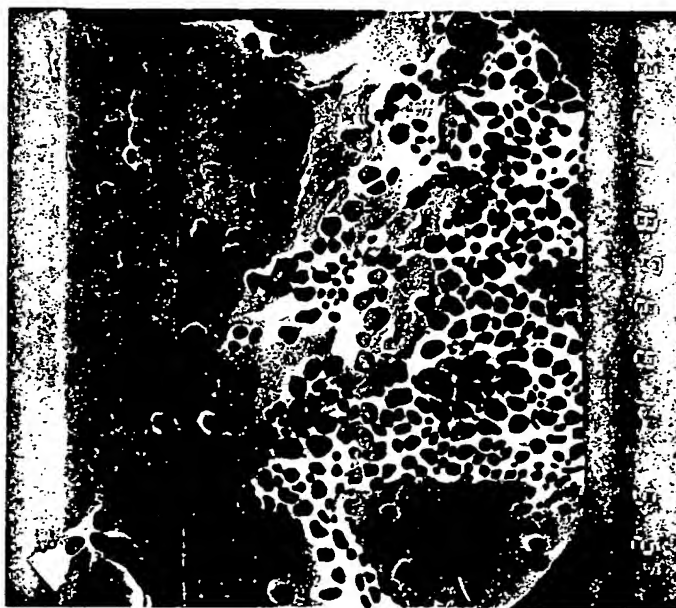
Figur 4







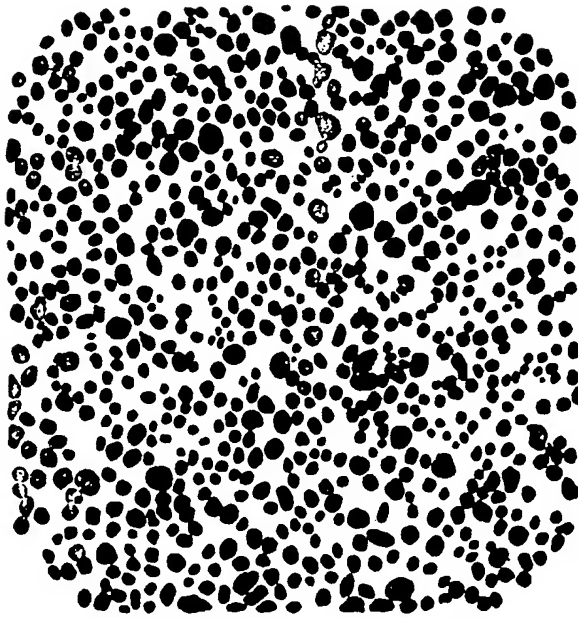
Figur 4 a



Figur 7 a

3333121

- 16 -



Figur 4 b



Figur 7 b

3333121

Figur 5



Figur 6



Figur 7



3333121

- 18 -

Nummer:

33 33 121

Int. Cl.<sup>3</sup>:

C 23 C 3/02

Anmeldetag:

14. September 1983

Offenlegungstag:

28. März 1985

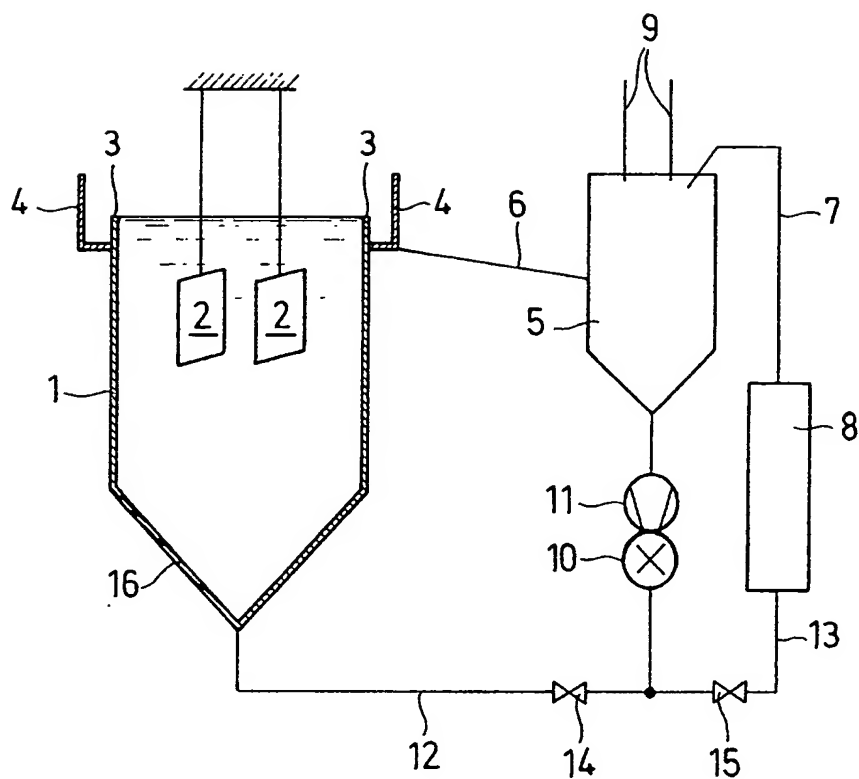


FIG. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**